

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/053948 A1

(51) 国際特許分類: B32B 15/08

Takeshi) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018340

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-404590 2003 年 12 月 3 日 (03.12.2003) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 莊司 浩雅 (SHOJI, Hiromasa) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 田中 幸基 (TANAKA, Koki) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 野村 広正 (NOMURA, Hiromasa) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 久保 祐治 (KUBO, Yuji) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 濱田 健 (HAMADA,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATED METAL SHEET HAVING SMALL ENVIRONMENTAL IMPACT

(54) 発明の名称: 環境負荷の小さい塗装金属板

(57) Abstract: Disclosed is a coated metal sheet having excellent coating adhesion and small environmental impact. The coated metal sheet comprises at least a coating layer and an organic resin layer sequentially formed on the surface of a metal sheet or plated metal sheet mainly composed of zinc-aluminum. The coating layer is mainly composed of either or both of a metal oxide and metal hydroxide wherein chromium is excluded as a metal species.

(57) 要約: 塗料密着性に優れた低環境負荷の塗装金属板が提供される。本発明の塗装金属板は、亜鉛-アルミニウムを主とする金属板またはめっき金属板の表面上に、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方または両方を主とした被膜層と、有機樹脂層を少なくとも積層してなる塗装金属板である。

WO 2005/053948 A1

明 細 書

環境負荷の小さい塗装金属板

技術分野

本発明は、亜鉛-アルミニウムを主とする金属板又はめっき金属板を下地とする塗装金属板に関する。さらに詳しくは、塗料密着性に優れ、環境負荷が大きいとされている6価クロムを含まないため地球環境に優しく、自動車、建材、家電用として好適な塗装金属板に関するものである。

背景技術

家電、建材及び自動車等の用途で使用される金属板の多くは、意匠性や耐食性の向上を目的として塗装が施されている。この場合、金属板には、クロメート処理と呼ばれる化成処理が塗装下地として施されることが多い。これは、クロメート処理皮膜が皮膜中に含まれる6価クロムの自己修復機能による優れた耐食性と、6価クロムを含む水和酸化物による優れた塗料密着性を示すからである。

しかし、近年の地球環境問題の関心の高まりから、6価クロムの溶出を抑えること、さらには可能であればクロメート処理を使用しないことが望まれるようになってきた。

このような背景のもと、特開平5-230666号公報では、有機樹脂とクロメートを複合化した樹脂クロメートと呼ばれる技術が報告されている。この技術により、6価クロムの溶出はかなり抑制されるが、完全に防ぐことはできない。

一方、近年、クロメート処理と同等の性能を有するクロメートフリー処理が種々開発されている。その代表的なものは、キレート形

成能力を有する有機系樹脂で金属表面を被覆して、被覆皮膜と金属表面の結合力を強固にするものである。例えば、特開平11-29724号公報では、水性樹脂にチオカルボニル基含有化合物とリン酸イオン、さらに水分散性シリカを含有するクロメートフリー処理が開示されている。しかしながら、厳しい加工が施される用途においては、必ずしも塗料密着性が十分ではなかった。

以上述べたように、塗料密着性を高度に満足するクロメートフリー処理は未だ開発されておらず、早急な開発が望まれていた。

発明の開示

本発明は、このような状況に鑑みたものであり、その目的は、優れた塗料密着性を有し、同時に6価クロムを含有しない環境負荷の小さい塗装金属板を提供することである。

本発明者らは、前記課題を解決する手段を鋭意検討した結果、亜鉛-アルミニウムを主とする金属板又はめっき金属板の少なくとも片側の表面上に、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主とした被膜層を有するものが、クロメート処理と同等の塗料密着性を示し、さらに、該被覆層の被覆率が50～100%未満の場合には、クロメート処理と同等以上の塗料密着性を有することを見出し、本発明に至った。

本発明の趣旨とするところは、以下のとおりである。

(1) 亜鉛-アルミニウムを主とする金属板又はめっき金属板の少なくとも片側の表面上に、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主とした被膜層と、有機樹脂層を少なくとも積層してなることを特徴とする塗装金属板。

(2) 前記被膜層の平均膜厚が $5\mu\text{m}$ 以下であり、前記有機樹脂層の膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上である(1)に記載の塗装金属板。

(3) 亜鉛-アルミニウムを主とする金属板又はめっき金属板の両側の表面上に、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主とした平均膜厚 $5\mu\text{m}$ 以下の被膜層を有し、少なくとも片側の層に $1\mu\text{m}$ 以上の有機樹脂層を有してなる(1)に記載の塗装金属板。

(4) 前記被膜層の被覆率が50%以上100%未満である(1)~(3)のいずれか1つに記載の塗装金属板。

(5) 前記被膜層が島状分布する(1)~(4)のいずれか1つに記載の塗装金属板。

(6) 前記被膜層の厚み方向にクラックが存在する(1)~(5)のいずれか1つに記載の塗装金属板。

(7) 金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方の金属種が、ジルコニウム、チタン又はケイ素の1種以上である(1)~(6)のいずれか1つに記載の塗装金属板。

(8) 金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方の金属種がチタンである(1)~(7)のいずれか1つに記載の塗装金属板。

本発明によると、6価のクロムを含有するクロメート処理を使用しなくても、優れた塗料密着性を有する環境負荷の小さい塗装金属板の提供が可能となる。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明に使用される亜鉛-アルミニウムを主とする金属板又はめっき金属板は、その少なくとも片側の表面上に、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主とした被膜層を有するものである。

本件の発明者らが鋭意検討した結果、亜鉛-アルミニウムを主と

する金属板又はめっき金属板の表面に、金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主とした被膜層を有することで、全くこのような処理を施さない場合よりも塗料密着性が向上することを見出した。この機構については明確ではないが、金属酸化物又は金属水酸化物がその上に塗装される有機樹脂と強固な化学結合を有することが原因ではないかと考えられる。

金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主とした被覆層の平均厚さは、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $5\mu\text{m}$ 超の場合、加工時の塗料密着性が飽和し経済的でないし、場合によっては性能が低下することがある。平均厚さの下限は、被覆されていない部分があっても、被覆されている部分の厚さが少なくとも単分子層あればよい。

被膜層の上に積層する有機樹脂層は $1\mu\text{m}$ 以上が好ましい。 $1\mu\text{m}$ 未満では被覆率が充分でない場合がある。上限値は特に限定するものではないが、 1cm を超えると有機樹脂層が加工等に対して十分な機能を示さない場合がある。

また、亜鉛-アルミニウムを主とする金属板又はめっき金属板の両面に、金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主とした被膜層を設けて、その少なくとも片面に有機樹脂層を積層してもよい。被膜構成については、目的に応じて適宜選択すればよい。

さらに、金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主とした被膜層の被覆率が50以上100%未満の場合、より塗料密着性が向上してクロメート処理と同等以上であることを見出した。この機構についても明確ではないが、いわゆるアンカー効果に類似の作用により、塗料密着性が向上したのではないかと考えられる。ここで、被覆率とは、亜鉛-アルミニウムを主とする金属板又はめっき金属板の表面積に対する被覆層面積の割合である。対象となる状態としては、低成膜量の場合によく見られる島状析出や、十分な成膜量であ

るが被膜に下地まで達するクラックが存在することによるもの、島状析出部分にクラックが存在する場合等である。被覆率50%未満では、化学結合による効果が不十分である。

本発明の金属板の上に形成される金属酸化物又は金属水酸化物の金属種は、特に限定するものではないが、鉄、マグネシウム、ニオブ、タンタル、アルミニウム、ニッケル、コバルト、チタン、ジルコニウム、シリコン等が挙げられる。この被覆層は1種類の金属種で構成されても良いし、2種類以上の複合系、混合系や積層でも良い。特に好適な金属は、チタン、ジルコニウム、ケイ素である。これはチタン、ジルコニウム、ケイ素の酸化物及び水酸化物が、有機物と良好な結合を形成するためと考えている。チタンは、これらの中でも最も良好な結合を形成すると考えている。

金属板上に金属酸化物と金属水酸化物の一方又は両方を形成する方法は、特に限定するものではなく、一般に公知の方法を適用することができる。例えば、金属のフルオロ錯イオン等のふっ化物イオンを用いる液相析出法やゾルゲル法等の液相法、スパッタリング法やCVD法等の乾式法等を挙げることができる。

金属板表面上に形成した金属酸化物又は金属水酸化物の被覆率制御やクラック形成方法は、特に限定するものではないが、例えば、研磨紙等による機械的な研削、急冷等のヒートショック、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、ふっ化物イオン含有水溶液による化学的エッチング等を挙げることができる。勿論、成膜方法や成膜条件によっては自ずとクラックが発生することもある。

本発明に適用できる金属板又はめっき金属板は、亜鉛-アルミニウムを主とするものであれば特に限定するものではないが、例えば、JIS7000番系(Al-Zn系)、Zn-Al合金めっき鋼板、Zn-Al-Mg合金めっき鋼板、Zn-Al-Mg-Si合金めっき鋼板、Al-Zn-Si合金めっき鋼板

等が挙げられる。

本発明の塗装金属板の有機樹脂層を形成する塗料は、特に限定するものではなく、通常塗装金属板に使用している塗料をそのまま使用することができる。樹脂としては、用途に応じて一般に公知の樹脂を適用することができる。すなわち、高分子ポリエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、フッ素系樹脂、シリコンポリエステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フェノール系樹脂あるいはこれらの変成樹脂等の樹脂成分をブチル化メラミン、メチル化メラミン、ブチルメチル混合メラミン、尿素樹脂、イソシアネートやこれらの混合系の架橋剤成分により架橋させたもの、あるいは電子線硬化型、紫外線硬化型等のものが挙げられる。本発明の塗装金属板の塗料には、着色顔料や染料を添加してもよいし、シリカ等の光沢調整剤を含んでもよい。また、必要に応じて表面平滑剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、粘度調整剤、硬化触媒、顔料分散剤、顔料沈降防止剤、色別れ防止剤等を含んでもよい。勿論、2層以上の塗装としてもよい。下塗り塗装に防錆顔料を添加してもよい。防錆顔料としては公知の防錆顔料を適用でき、例えばリン酸亜鉛、リン酸鉄、リン酸アルミニウム、亜リン酸亜鉛、等のリン酸系防錆顔料、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸アルミニウム、モリブデン酸バリウム、等のモリブデン酸系防錆顔料、酸化バナジウム等のバナジウム系防錆顔料、カルシウムシリケート等のシリケート系顔料、ストロンチウムクロメート、ジンククロメート、カルシウムクロメート、カリウムクロメート、バリウムクロメート等のクロメート系防錆顔料、水分散シリカ、ヒュームドシリカ等の微粒シリカ、フェロシリコン等のフェロアロイ等を用いることができる。これらは単独で用い

てもよいし、複数を混合して用いてもよい。カーボンブラック粉末等を添加してもよい。但し、環境負荷をより低減するにはクロメート系防錆顔料の使用は避けることが望ましい。

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

金属板としては、溶融55%Al-43.4%Zn-1.6%Si合金めっき鋼板(両面めっき付着量:150g/m²)、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金めっき鋼板(両面めっき付着量:120g/m²)、アルミニウム合金板(7001(Al-Zn-Mg系))を使用した。何れも板厚は0.8mmである。これら金属板試料に対して、アルカリ脱脂処理(商品名「サーフクリーナー155」、日本ペイント(株)製)を施した後、実験に供した。

金属板への金属酸化物及び金属水酸化物の付与は、液相析出法とスパッタ法によった。

液相析出法の処理液としては、以下のヘキサフルオロ錯塩水溶液に主にフッ化アンモニウムを用いて、さらに必要に応じてフッ酸又はアンモニウム水を用いて、金属と全フッ素のモル比が約1:7、pHが約3となるように調整した。0.1mol/Lヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液、0.1mol/Lヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液、0.1mol/Lヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液、さらに、0.05mol/Lヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液と0.05mol/Lヘキサフルオロケイ酸アンモニウムの混合水溶液(混合液A)、0.05mol/Lヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液と0.05mol/Lヘキサフルオロジルコン酸アンモニウムの混合水溶液(混合液B)、0.05mol/Lヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液と0.05mol/Lヘキサフルオロケイ酸アンモニウムの混合溶液(混合液C)、0

.03mol/Lヘキサフルオロチタン酸アンモニウム水溶液と0.03mol/Lヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液と0.03mol/Lヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム水溶液の混合水溶液(混合液D)をそれぞれ用いた。脱脂処理まで行った金属板を上記処理液へ浸漬し、以下の条件で処理して金属酸化物又は金属水酸化物を成膜した。

(a) 単純浸漬による金属酸化物及び金属酸化物の成膜

成膜は、室温で1～10分間行い、成膜後、水洗し乾燥した。

(b) 白金を対極としたカソード電解による金属酸化物及び金属水酸化物の成膜

成膜は、電流密度を100mA/cm²に制御して、室温で1～10分間行い、成膜後、水洗し、乾燥した。

スパッタ法は、Si、Ti、Zrをそれぞれターゲットとし、下地金属板上に金属酸化物を成膜した。

液相法及びスパッタ法で成膜した皮膜は、X線光電子分光法と赤外線分光法により、金属酸化物及び金属水酸化物の生成を確認した。また、成膜した被膜の被覆率は、次のようにして求めた。走査型電子顕微鏡を用いて倍率10000倍で観察後、画像処理により下地金属と被膜を区別してその比率を求め、これを任意の5箇所について行い、その平均を被覆率とした。

比較例として、塗布型クロメート処理剤(樹脂含有タイプ)をクロム付着量が20mg/m²となるように、塗布、乾燥した。

金属酸化物又は金属水酸化物を成膜した金属板、クロメート処理した金属板及び無処理の金属板に、高分子ポリエステル系の塗料(N SC200HQ、日本ファインコーティングス(株)製)を、乾燥膜厚で15 μ mとなるように塗装を施し、塗装金属板とした。

塗装金属板は、以下の条件で塗料密着性を評価した。

上記の方法で作製した塗装金属板を沸騰水に60分間浸漬した。そ

の後、JIS K 5400に記載されている碁盤目試験法に準拠して、碁盤目を付けて、さらに7mmのエリクセン加工をした。その加工部に粘着テープ（セロハンテープ、ニチバン(株)製）を貼り付け、速やかに斜め45° の方向に引っ張って剥離させて、100個の碁盤目の内で剥離した碁盤目の数を数えた。剥離の程度により7段階で評価した。塗料密着性の評点は下記の通りである。

評点

- 7 : 剥離無し
- 6 : 剥離面積率5%未満
- 5 : 剥離面積率5%以上10%未満
- 4 : 剥離面積率10%以上20%未満
- 3 : 剥離面積率20%以上50%未満
- 2 : 剥離面積率50%以上70%未満
- 1 : 剥離面積率70%以上

表1～3に得られた結果を示す。

表1 下地金属板が55%Al-43.4%Zn-1.6%Si合金めっき鋼板の例

No.	処理液(被相法)又はターゲット(スパッタ法)	処理方法	被覆率/%	被膜の状態	膜厚/ μm	密着性	備考
1	ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
2	ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
3	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	40	島状	3	3	本発明例
4	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	50	島状	3.3	6	本発明例
5	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	60	島状、クラック	3.6	6	本発明例
6	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	70	島状、クラック	4	6	本発明例
7	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	80	クラック	4.3	6	本発明例
8	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	90	クラック	4.6	6	本発明例
9	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
10	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
11	ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
12	ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
13	混合液A	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
14	混合液A	カソード電解	40	島状	3	3	本発明例
15	混合液A	カソード電解	50	島状	3.3	5	本発明例
16	混合液A	カソード電解	60	島状、クラック	3.6	5	本発明例
17	混合液A	カソード電解	70	島状、クラック	4	6	本発明例
18	混合液A	カソード電解	80	クラック	4.3	6	本発明例
19	混合液A	カソード電解	90	クラック	4.6	5	本発明例
20	混合液A	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
21	混合液B	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
22	混合液B	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
23	混合液C	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
24	混合液C	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
25	混合液D	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
26	混合液D	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
27	Si	スパッタリング→研磨 ¹⁾	80	クラック	4.3	6	本発明例
28	Si	スパッタリング	100	—	5	5	本発明例
29	Ti	スパッタリング→研磨 ¹⁾	80	クラック	4.3	6	本発明例
30	Ti	スパッタリング	100	—	5	5	本発明例
31	Zr	スパッタリング→研磨 ¹⁾	80	クラック	4.3	6	本発明例
32	Zr	スパッタリング	100	—	5	5	本発明例
33	クロメート処理剤	塗布	—	—	—	5	比較例
34	無処理	—	—	—	—	1	比較例

1) スパッタリングで皮膜を形成後、ダイヤモンドペーストで研磨

表2 下地金属板がZn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金めっき鋼板の例

No.	処理液(液相法)又はターゲット(スパッタ法)	処理方法	被覆率%	被膜の状態	膜厚/ μm	密着性	備考
35	ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
36	ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
37	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	40	島状	3	3	本発明例
38	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	50	島状	3.3	6	本発明例
39	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	60	島状、クラック	3.6	6	本発明例
40	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	70	島状、クラック	4	6	本発明例
41	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	80	クラック	4.3	6	本発明例
42	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	90	クラック	4.6	6	本発明例
43	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
44	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
45	ヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
46	ヘキサフルオロジルコン酸アンモニウム	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
47	混合液A	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
48	混合液A	カソード電解	40	島状	3	3	本発明例
49	混合液A	カソード電解	50	島状	3.3	5	本発明例
50	混合液A	カソード電解	60	島状、クラック	3.6	5	本発明例
51	混合液A	カソード電解	70	島状、クラック	4	6	本発明例
52	混合液A	カソード電解	80	クラック	4.3	6	本発明例
53	混合液A	カソード電解	90	クラック	4.6	5	本発明例
54	混合液A	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
55	混合液B	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
56	混合液B	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
57	混合液C	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
58	混合液C	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
59	混合液D	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
60	混合液D	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
61	Si	スパッタリング→研磨 ¹⁾	80	クラック	4.3	6	本発明例
62	Si	スパッタリング	100	—	5	5	本発明例
63	Ti	スパッタリング→研磨 ¹⁾	80	クラック	4.3	6	本発明例
64	Ti	スパッタリング	100	—	5	5	本発明例
65	Zr	スパッタリング→研磨 ¹⁾	80	クラック	4.3	6	本発明例
66	Zr	スパッタリング	100	—	5	5	本発明例
67	クロムート処理剤	塗布	—	—	—	5	比較例
68	無処理	—	—	—	—	1	比較例

1) スパッタリングで皮膜を形成後、ダイヤモンドペーストで研磨

表3 下地金属板がアルミニウム合金(7001(Al-Zn-Mg))の例

No.	処理液(液相法)又はターゲット(スパッタ法)	処理方法	被覆率%	被膜の状態	膜厚/ μm	密着性	備考
69	ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
70	ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
71	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	40	島状	3	3	本発明例
72	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	50	島状	3.3	6	本発明例
73	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	60	島状、クラック	3.6	6	本発明例
74	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	70	島状、クラック	4	6	本発明例
75	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	80	クラック	4.3	6	本発明例
76	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	90	クラック	4.6	6	本発明例
77	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
78	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
79	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
80	ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
81	混合液A	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
82	混合液A	カソード電解	40	島状	3	3	本発明例
83	混合液A	カソード電解	50	島状	3.3	5	本発明例
84	混合液A	カソード電解	60	島状、クラック	3.6	5	本発明例
85	混合液A	カソード電解	70	島状、クラック	4	6	本発明例
86	混合液A	カソード電解	80	クラック	4.3	6	本発明例
87	混合液A	カソード電解	90	クラック	4.6	5	本発明例
88	混合液A	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
89	混合液B	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
90	混合液B	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
91	混合液C	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
92	混合液C	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
93	混合液D	単純浸漬	100	—	5	5	本発明例
94	混合液D	カソード電解	100	—	5	5	本発明例
95	Si	スパッタリング→研磨 ¹⁾	80	クラック	4.3	6	本発明例
96	Si	スパッタリング	100	—	5	5	本発明例
97	Ti	スパッタリング→研磨 ¹⁾	80	クラック	4.3	6	本発明例
98	Ti	スパッタリング	100	—	5	5	本発明例
99	Zr	スパッタリング→研磨 ¹⁾	80	クラック	4.3	6	本発明例
100	Zr	スパッタリング	100	—	5	5	本発明例
101	クロレート処理剤	塗布	—	—	—	5	比較例
102	無処理	—	—	—	—	1	比較例

1) スパッタリングで皮膜を形成後、ダイヤモンドペーストで研磨

いずれの場合でも、本発明の塗装金属板は、無処理に比して優れた密着性を示し、クロメート処理並みの密着性能が確認された。また、本発明の塗装金属板には6価クロムを含有していないので、クロメート処理に比べて環境負荷が小さいことは明らかである。

請 求 の 範 囲

1. 亜鉛-アルミニウムを主とする金属板又はめっき金属板の少なくとも片側の表面上に、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主とした被膜層と、有機樹脂層を少なくとも積層してなることを特徴とする塗装金属板。

2. 前記被膜層の平均膜厚が $5\mu\text{m}$ 以下であり、有機樹脂層の膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上である請求項1記載の塗装金属板。

3. 亜鉛-アルミニウムを主とする金属板又はめっき金属板の両側の表面上に、金属種としてクロムを除く金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方を主とした平均膜厚 $5\mu\text{m}$ 以下の被膜層を有し、少なくとも片側の上層に $1\mu\text{m}$ 以上の有機樹脂層を有してなる請求項1記載の塗装金属板。

4. 前記被膜層の被覆率が50%以上100%未満である請求項1～3のいずれか1つに記載の塗装金属板。

5. 前記被膜層が島状分布する請求項1～4のいずれか1つに記載の塗装金属板。

6. 前記被膜層の厚み方向にクラックが存在する請求項1～5のいずれか1つに記載の塗装金属板。

7. 前記金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方の金属種が、ジルコニウム、チタン又はケイ素の1種以上である請求項1～6のいずれか1つに記載の塗装金属板。

8. 前記金属酸化物又は金属水酸化物の一方又は両方の金属種がチタンである請求項1～7のいずれか1つに記載の塗装金属板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-53979 A (NKK Corp.), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims; Par. Nos. [0043], [0047] to [0049], [0150] & WO 2001/092602 A1 & US 2003/0072962 A1 & EP 1291453 A1	1-3, 7, 8
A	JP 8-276533 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 22 October, 1996 (22.10.96), Claims; Par. No. [0041] (Family: none)	1-8
A	JP 2003-201578 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2005 (08.03.05)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-53979 A (日本鋼管株式会社) 2002. 02. 19 特許請求の範囲、段落【0043】、【0047】～【0049】、【0150】 & WO 2001/092602 A1 & US 2003/0072962 A1 & EP 1291453 A1	1-3, 7, 8
A	JP 8-276533 A (日本ペイント株式会社) 1996. 10. 22 特許請求の範囲、段落【0041】 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29.03.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4 S

8 9 3 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-201578 A(日本パーカライジング株式会社)2003.07.18 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8